

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-071217
(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

B05D 3/06
B05D 3/12
B05D 5/00
B05D 7/24
B05D 7/24

(21)Application number : 04-227126

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 26.08.1992

(72)Inventor : MIYANO HIDEKAZU

(54) COATING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily obtain a coating film excellent in mirror finishing property and surface hardness by hardening a coating material applied on articles by irradiating with active energy beam, grinding the obtained coating film then, hardening the obtained coating film by a method except the irradiation of active energy beam.

CONSTITUTION: In a coating method for articles with the coating material hardenable by a hardening means with active energy beam (UV) and by a hardening means except UV, the following three processes are successively executed. The 1st process is to harden a coating film formed by applying the coating material on the parts by irradiating with UV. The 2nd process to grind the coating film obtained in the 1st process. The 3rd process is to harden the coating film obtained in the 2nd process by the method except hardening with the irradiation of UV. By the constitution, the hardened coated film easy to grind is formed by irradiating with UV in the 1st process and after the grinding is finished, the coated film is hardened by the hardening method different from that of the 1st process to finally obtain a coated material having high hardness and excellent mirror finishing property.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-71217

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D	3/06	Z	8720-4D	
	3/12	B	8720-4D	
	5/00	B	8720-4D	
	7/24	3 0 1 T	8720-4D	
		3 0 2 U	8720-4D	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-227126

(22)出願日 平成4年(1992)8月26日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 宮野 英和

埼玉県蕨市錦町2-7-24

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 塗装方法

(57)【要約】

【構成】 UV硬化手段とそれ以外の硬化手段とにより硬化する塗料を物品に塗布し、第一段階の硬化手段によって硬化塗膜を形成させ、次いで塗膜を研磨し、次いで第一段階と異なる硬化手段によって塗膜をさらに硬化させる塗装方法。

【効果】 鏡面性と表面硬度が優れた塗膜を短時間で容易に形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性エネルギー線による硬化手段及び活性エネルギー線以外の硬化手段により硬化し得る塗料を用いて物品を塗装する方法に於いて、下記の3工程を順次行う事を特徴とする塗装方法。

第1の工程：塗料を物品に塗装した後、活性エネルギー線を照射して塗装塗膜を硬化させる工程

第2の工程：第1の工程で得られた塗膜に研磨を施す工程。

第3の工程：第2の工程で得られた塗膜を活性エネルギー線による硬化以外の方法で硬化させる工程。

【請求項2】 活性エネルギー線による硬化手段及び活性エネルギー線以外の硬化手段により硬化し得る塗料を用いて物品を塗装する方法に於いて、下記の3工程を順次行う事を特徴とする塗装方法。

第1の工程：塗料を物品に塗装した後、活性エネルギー線による硬化以外の方法で塗装塗膜を硬化させる工程。

第2の工程：第1の工程で得られた塗膜に研磨を施す工程。

第3の工程：第2の工程で得られた塗膜に活性エネルギー線を照射して塗膜を架橋化させる工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は建材並びにテーブル、部材等の表面に高硬度でかつ平滑な、活性エネルギー線（以下UVと略称する）照射により硬化した塗膜を形成させる所の塗装方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ゴム集成材や木材を用いた卓上天板、MDF（中質繊維板）機材上に塩化ビニル系樹脂をラッピングしたキッチンカウンター、住宅部材などの塗装にUV硬化型塗料が良く用いられてきている。

【0003】このような機材に対しては表面が平滑で4H以上の高い鉛筆硬度を有する鏡面仕上げがされており、その鏡面性を出すためには最終のクリヤー塗装後に塗膜の研磨を行うことにより、塗膜表面に生じている小さなゆがみや大きなうねりを取る必要がある。

【0004】従来これらの塗装に用いられる塗料としては、①イソシアネートを官能基として持つ2液型のウレタン系塗料に代表される熱硬化性塗料、②不飽和ポリエステルタイプの樹脂に過酸化物や金属触媒を混合し重合、促進させるレドックスタイプの硬化性塗料等が良く用いられている。

【0005】これらの硬化性塗料は塗膜が完全に硬化するまでの時間が比較的長い為に溶剤等を脱離させた後、表面加工のし易い硬度（鉛筆硬度でF～3H程度）に塗膜が硬化した時点で先述の表面加工を行っているのが現状であり、工程に長時間かかるのが難点である。

【0006】一方、UV硬化型塗料によって機材上に高硬度の鏡面性のある塗膜を形成させる場合、UV硬化

が、0.001～1secと言う短時間で進行するので、塗膜の硬化状態をコントロールすることがむずかしく、塗膜の鉛筆硬度として4H以上の硬度を得ようとする場合、その硬さ故に形成塗膜の研磨がやりづらくなることから結局、3H以下の硬度を有する塗膜面しか得られないか、又は研磨剤を順次細かくして多数回の研磨を行う等の、多くの工程と労力をかけて塗膜面を平滑にしているのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の如き現状に鑑み、UVによる硬化並びにUV以外の塗膜の硬化工程により、高硬度でかつ平滑性の高い硬化塗膜を容易に得る為の塗装方法に関する。

【0008】即ち、本発明者は、UV硬化手段と、それ以外の硬化手段の少なくとも1種類の硬化手段により硬化する塗料を用い、第一段階の硬化手段により、塗膜の研磨が容易な硬化塗膜を形成させ、当該研磨の終了時に第一段階と異なる硬化手段により塗膜を硬化させる事により、最終的に高硬度、かつ鏡面性の高い塗装物が容易に得られる事を見だし本発明に到達した。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、活性エネルギー線による硬化手段及び活性エネルギー線以外の硬化手段により硬化し得る塗料を用いて物品を塗装する方法に於いて、下記の3工程を順次行う事を特徴とする塗装方法に関する。

第1の工程：塗料を物品に塗装した後、活性エネルギー線を照射して塗装塗膜を硬化させる工程

第2の工程：第1の工程で得られた塗膜に研磨を施す工程。

第3の工程：第2の工程で得られた塗膜を活性エネルギー線による硬化方法で硬化させる工程。

【0010】さらに、本発明は、活性エネルギー線による硬化手段及び活性エネルギー線以外の硬化手段により硬化し得る塗料を用いて物品を塗装する方法に於いて下記の3工程を順次行う事を特徴とする塗装方法に関する。

第1の工程：塗料を物品に塗装した後、活性エネルギー線による硬化以外の方法で塗装塗膜を硬化させる工程

第2の工程：第1の工程で得られた塗膜に研磨を施す工程。

第3の工程：第2の工程で得られた塗膜に活性エネルギー線を照射して塗膜を硬化させる工程。

【0011】本発明で使用する塗料は、上記の条件を満たす所の任意の塗料を使用する事が出来、上記のに関与する成分数が、単独又は複数のいずれであっても良く任意であるが、単独よりも複数の構成成分で上記の要件を満たす事の方が塗料の設計のしやすさの面で有利であるので通常UV硬化型塗料と、UV硬化以外の硬化手段により硬化する塗料とを組み合わせた塗料を使用するのが

よい。

【0012】又、UV硬化以外の硬化方法により硬化する塗料を2種以上任意に組み合わせて、本発明の塗料を設計しても良い。また、塗膜の硬化とは、通常塗膜形成成分の架橋化反応を意味し、ラッカー型塗料では、かかる化学的反応は関与せず、ただ塗膜形成成分と共存する溶剤成分の揮散により物理的に塗膜形成成分が見かけの硬さ（鉛筆硬度）を示すに過ぎないのであるが、本発明ではラッカー型塗料もUV硬化以外の硬化方法で硬化する塗料として定義する。

【0013】従って、より好ましくは、本発明は、

（1）UV硬化型塗料にUV硬化以外の硬化手段により架橋化する塗料を5重量%以上含有する塗料を物品上に塗装しUVによる硬化を行わせた後に研磨を行い、更にその後にUV硬化以外の架橋化手段により硬化塗膜を得る事を特徴とする塗装方法並びに、（2）UV硬化型塗料にラッカー型塗料及びUV硬化以外の方法で硬化可能な塗料の群より選ばれた塗料を5重量%以上含有する塗料を物品上に塗装しUV硬化以外の硬化の後に研磨を行い、更にその後に塗装面にUVを照射する事により、硬化塗膜を得る事を特徴とする塗装方法に関する。

【0014】本発明に用いるUV硬化可能であって、かつその他の硬化方法と組み合わせて硬化可能な塗料とは、このような機能を有する単独成分からなる樹脂があればそれを用いても良いが、先にも述べたように硬化方法の異なる複数の機構成分で本発明の工程を設計する方が硬度の面で調整し易いのでUVの照射によって硬化反応を引き起こす樹脂と、ラッカーを含むUV硬化以外の硬化を引き起こす樹脂成分との混合物を本発明の塗料として用いるのが好都合である。

【0015】UVを照射する事によって硬化反応を引き起こす樹脂とは、例えば、（1）ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールF型、エポキシ化油型、フェノールノボラック型、又は脂環型等のエポキシ樹脂から誘導されるエポキシ（メタ）アクリレート樹脂、（2）ポリウレタン（メタ）アクリレート樹脂、

（3）ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、（4）ポリオール（メタ）アクリレート樹脂、（5）不飽和アクリル側鎖を有するシリコン樹脂、（6）不飽和ポリエステル樹脂等を挙げる事が出来る。これらの樹脂は単独又は混合して使用する事が出来る。又、塗料の粘度低下や他の目的の為に不飽和基を有するモノマーやオリゴマー、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸プロピル、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（平均分子量300）、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメート等を併用しても良い。

【0016】UVによる架橋化以外の硬化手段としては①ウレタン架橋型硬化、②UV照射以外の方法で発生するラジカルを利用した架橋型硬化、③エポキシ架橋型硬化、④メラミン樹脂架橋型硬化等を挙げる事が出来る。

【0017】①ウレタン架橋型硬化

アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基等の不飽和二重結合を分子末端及び分子鎖中に少なくとも1個以上持つ光重合性オリゴマー及び上記官能基を少なくとも1個以上持つモノマー単体又はそれらを混合した物に光開始剤を添加したUV硬化型塗料（以下UV塗料）に対し、イソシアネート系化合物とポリオール樹脂を混合したものと並びにイソシアネート基を分子鎖中に含有するUV塗料並びにUV塗料とポリオール樹脂を混合したものを挙げる事が出来る。上記のような塗料形態で、UVによる硬化とイソシアネートによるウレタン硬化型架橋を利用する方法である。

【0018】イソシアネート系化合物には例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートなどや、あるいはこれらのイソシアネート化合物とトリメチロールプロパン、トリエチレングリコールなどとのアダクト体が挙げられる。

【0019】ポリオール樹脂としては、アクリル樹脂ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール等を挙げる事が出来る。

【0020】②UV照射以外の方法で発生するラジカルを利用した架橋型硬化

過酸化ベンゾイル等の過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル等の熱分解など、加熱により発生するラジカルを利用し重合させる方法と、金属触媒等を利用した酸化-還元反応（レドックス反応）を利用し常温硬化させる方法であり、不飽和の二重結合を有する樹脂、例えば不飽和ポリエステル樹脂と前記の触媒類との混合物が挙げられる。

【0021】レドックス反応とUV硬化反応は共にラジカルによる反応である為同一の樹脂を使用する事が出来る。過酸化物や金属触媒と光開始剤を樹脂中に同時に混合させて使用されるが、添加量や反応時の温度等を変える事によりそれぞれ反応時のラジカル濃度をコントロールし硬化状態を制御する必要がある。

【0022】用いられる過酸化物には、例えば、ベンゾイルパーオキシド、バラクロロベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等があり、又、触媒にはナフテン酸コバルト等の金属石鹸類、ジメチルアニリン、N,N-ジメチルバラトルイジン等のアミン類、さらにはコバルト系促進剤と併用するβ-ジケトン

類などが挙げられる。

【0023】③エポキシ架橋型硬化

ビスフェノールA型やノボラック型のエポキシ樹脂と第一アミンとの混合による常温架橋や、第三アミン等の塩基性触媒を含有するエポキシ樹脂と、末端にカルボン酸を持つ樹脂（アクリル共重合体など）や、メチロール基を持つ樹脂との架橋が該当する。

【0024】④メラミン樹脂架橋型硬化

水酸基、カルボキシル基、アミド基を含む他の樹脂（例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂）とメラミン樹脂との架橋反応を利用するもので、塩基性触媒下で硬化反応が促進される。

【0025】尚、架橋化反応を伴わないが、溶剤を揮散させる事によって塗膜を形成、硬化するラッカータイプ（熱可塑性）樹脂を併用することができる。このラッカータイプの樹脂にはアクリル樹脂、ニトロセルロース、CAB（セルロースアセテートブチレート）、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。用いられる樹脂のT_gは50℃以上が望ましく、分子量が高いほど塗膜は安定するが、用いる塗装方法によりその性状を選定する必要がある。

【0026】以上代表的架橋手段やラッカー型塗膜形成手段を述べたが、UV硬化と併用する架橋手段はこれらの事例に必ずしも限定されるものではなく、またこれらの架橋手段に用いる樹脂等の諸材料はUVによる硬化反応を阻害する物であってはならない。

【0027】又、UV硬化可能な樹脂とラッカーを含むその他の硬化形態の樹脂とを混合する場合の混合比は、第一段階終了時の塗膜硬度の範囲が鉛筆硬度で2B～4Hの範囲が望ましく、さらに望ましくはHB～3Hの範囲となるように選ぶ必要があり、又、その塗膜硬度の再現性や塗料設計の信頼性を高めるために、前記混合比（重量比）を5/95～95/5の範囲内で選ぶ事が好ましい。

【0028】本発明の塗料には、必要に応じて更にフィラー、添加剤が配合されても良い。フィラーの例としてはシリカ、カリオン、クレイ、長石粉、バライト等の充填剤、酸化チタン、硫化亜鉛、フタロシアニン、酸化鉄、カーボン、等の顔料が挙げられる。添加剤の例としては流動調整剤、消泡剤、分散剤、染料、溶剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。

【0029】本発明の塗料は、塗料を作成する通常の方法により、例えば、分散攪拌機、3本ロール、ニーダーによる混合、ボールミルによる混合、ダイノミル、ベイントシェーカーによる混合により、均一に混練され作成される。

【0030】本発明の塗料を塗装するには、目的に応じて種々の方法が用いられる。具体的には、エアー（エアレス）スプレー塗装、静電スプレー塗装、ロールコーター塗装、フローコーター塗装、ハケ塗り、バキューム塗装、ディッピング等の塗装方法を挙げることができる。

【0031】塗装される物品としては木材、プラスチック、金属、石材等の板又はシートが挙げられる。

【0032】UV硬化は、空気中で行っても良いが塗布物の硬化時に不活性ガス中でUVを照射すると表面皮膜物性を著しく向上させる事が出来、その際、UV硬化可能な樹脂に対して光重合開始剤を3重量%以下の量で含むUV硬化型塗料を用いる事が出来る。

【0033】UVを発生する光源としては公知の活性光源、例えばカーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク、その他から発生する光を用いれば良い。

【0034】又、（活性エネルギー線）として、加速エネルギーが0.1～3 MeVである電子線を用いても良く、その場合は例えば、コッククロフト型、バンデグラフ型、ダイナミトロン型、高周波型、エレクトロカーテン型、直線型、絶縁コア変圧器型、などの電子線加速器を利用する事が出来る。

【0035】UV以外の架橋手段における硬化方法もしくはラッカー型の樹脂の硬化における加熱時間や温度に付いては使用する塗料や被塗布物の種類により様々であるが、被塗物がポリ塩化ビニルの場合は60℃以下、又木材の場合は100℃以下の加熱温度とすることが望ましく、この場合は塗料として比較的低温硬化可能な塗料を選べば、塗装物の熱劣化を最低限に抑え、かつ十分に硬化した塗膜を得る事が出来る。加熱方法は特に限定されないが、広く一般に行われている方法、例えば熱風による乾燥、遠赤外線による加熱、誘電加熱等を用いる事が出来る。

【0036】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何等限定されるものではない。部は全て重量部を表し、硬度は（JISK 5400-8.4）の鉛筆硬度を意味するものとする。

【0037】実施例1

下記のUV硬化型組成物とCABラッカーを混合した配合を、分散攪拌機で十分攪拌し塗料を作成した。

【0038】この塗料を、あらかじめ目止め処理を行った突き板合板上に、スプレーにて約125μm厚で塗装し、乾燥機（70℃、10分）で溶剤を揮散させ、硬度HBの塗膜を形成させた後、バフ研磨の表面加工を行った。

【0039】さらに80 W/cm²灯の高圧水銀ランプ（ラインスピード 5 m/sec 即ち 320 mjの光エネルギーに相当）を用い、板面上 15 cm の距離より照射し塗膜を硬化させたところ、4Hの硬度を有する鏡面塗膜を得る事が出来た。

【0040】

アクリルウレタン型ハードコート樹脂	30部
（荒川化学（株）製ビームセット570）	
セルロースアセテートブチレート	10部
（イーストマンケミカル社製CAB381-20）	
ベンゾインエーテル系光重合開始剤	3部

(チバガイギー社製イルガーキュアー184)
 アクリル樹脂系レベリング剤 0.3部
 (楠本化成(株)製LC-951)
 酢酸エチル 57部

【0041】実施例2

下記配合からなるUV硬化型樹脂組成物に有機過酸化物を配合し、あらかじめ目止め処理を行った突き板合板上に、スプレーにて約125 μ m厚で塗布し、80 W/cm²灯の高圧水銀ランプ(ラインスピード 5 m/sec 即ち 320 mj)を用い、板面より15 cmの距離から照射し塗膜を硬化させた。

【0042】得られた塗膜につき硬度を測定し、バフ研磨を行った。さらに90℃、30分の加熱後一晩放置し、翌日その部分の塗膜表面硬度を測定した。

【0043】

不飽和ポリエステルオリゴマー 57部
 (大日本インキ化学工業(株)製ディオバーCN-752)
 スチレンモノマー 25部
 ベンジルジメチルケタール 3部
 (チバガイギー社製イルガーキュアー651)
 ジアリルパーオキサイド 15部
 (日本油脂(株)製ナイバーBO)

【0044】上記条件で測定した結果UV硬化直後の塗膜はHの硬度を有し、翌日硬度を測定した値は5Hの硬度があり、研磨による鏡面性も十分であった。

【0045】実施例3

*

*下記配合からなるUV硬化型樹脂組成物にイソシアネートを配合し、あらかじめ目止め処理を行った突き板合板上にスプレーにて125 μ m厚で塗布し、80 W/cm²灯の高圧水銀ランプ(ラインスピード 5 m/sec、即ち 320 mj)を用い、板面より15cmの距離から照射し塗膜を硬化させた。得られた塗膜につき硬度を測定したところ、硬度はHであった。

【0046】その後バフ研磨を行い、さらに常温(25℃)で3日間放置した後、塗装表面の硬度を測定した所4Hの硬度を有していた。

【0047】

ウレタンアクリレートオリゴマー 60部
 (大日本インキ化学工業(株)製ユニディックV4210)
 ベンゾインエーテル系光開始剤 3部
 (チバガイギー社製イルガーキュアー184)
 酢酸エチル 20部
 MDI系イソシアネート 17部
 (三菱化成ダウ(株)製バビ135)

【0048】

【発明の効果】本発明の塗装方法は、UV照射による架橋化とそれ以外の硬化との組み合わせによる架橋硬化方法であるため、前記の第一の工程終了時には塗膜を容易に表面加工(バフ、研磨)する事が出来るので、従来困難であった4H以上の高硬度で平滑な塗装物、つまり鏡面性と表面硬度が共に優れた塗膜を容易に得ることが出来る画期的な塗装方法である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
 B05D 7/24

識別記号 庁内整理番号
 T 8720-4D

F I

技術表示箇所